

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-040504  
(43)Date of publication of application : 08.02.2000

---

(51)Int.Cl. H01M 4/02  
H01M 4/04  
H01M 4/62  
H01M 10/40

---

(21)Application number : 10-205662 (71)Applicant : SONY CORP  
(22)Date of filing : 21.07.1998 (72)Inventor : YAMAGUCHI NORISHIGE  
YAMADA HIROYUKI  
KITA SHINOBU

---

## (54) MANUFACTURE OF POSITIVE MIX FOR ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance uniformity, weighing property and moldability and to provide a positive pellet with high conductivity and electrolyte absorbency by granulating slurry comprising a positive active material, conductor, binder and solvent having a specified ratio of solid content of a specified average particle size in a spray drying process.

**SOLUTION:** The average particle size of the solid of slurry is 10 µm or less, and the content of the solid is 20–50 wt%. A conductor of graphite or carbon black having an average particle size of 10 µm or less is preferably contained by 3–7 wt%, and a binder of a copolymer of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene having an average particle size of 0.1–0.5 µm is preferably contained by 1–3 wt%. A solvent is preferably water or a mixture of water and ethanol, and mixed with other solid contents in a wet process, and pulverized to prepare slurry having an average particle size of 10 µm or less. The conductor and the binder uniformly dispersed in the slurry together with a positive active material develop their functions in a small quantity, granulation is made easy, and globular powder is obtained in a spray dry process.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] the positive electrode for organic electrolytic-solution cells characterized by preparing the slurry with a mean particle diameter [ of 20 - 50 % of the weight of solid content, and this solid content ] of 10 micrometers or less which consists of positive active material, an electric conduction agent, a binder, and a solvent, and corning this slurry by the spray drying method -- the manufacture approach of a mixture.

[Claim 2] the positive electrode according to claim 1 with which a binder consists of fluorinated ethylene-propylene copolymer of 0.1-0.5 micrometers of mean diameters -- the manufacture approach of a mixture.

[Claim 3] the compounding ratio of a binder -- a positive electrode -- a mixture -- the positive electrode according to claim 1 or 2 which is 1 - 3% of the weight of a solid content total amount -- the manufacture approach of a mixture.

[Claim 4] an electric conduction agent -- from the graphite or carbon black of 10 micrometers or less of mean diameters -- becoming -- the compounding ratio of this electric conduction agent -- a positive electrode -- a mixture -- the positive electrode according to claim 1 to 3 which is 3 - 7% of the weight of a solid content total amount -- the manufacture approach of a mixture.

[Claim 5] the positive electrode according to claim 1 to 4 which uses water or water, and the mixed solvent of ethanol as a solvent of a slurry -- the manufacture approach of a mixture.

[Claim 6] the positive electrode manufactured by the approach according to claim 1 to 5 -- the manufacture approach of the positive-electrode pellet for organic electrolytic-solution cells characterized by fabricating a mixture on a pellet.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] this invention -- the positive electrode for organic electrolytic-solution cells -- it is related with the manufacture approach of a mixture.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] Flat form organic electrolytic-solution cells are long lasting, high tension, and a high energy consistency, and need has been increasing all the more with development of small cordless electronic equipment, such as an electronic notebook in recent years and a computer, because it is characterized by the lightweight thing. Moreover, in much electronic equipment, while reinforcement, a miniaturization, and thin shape-ization progress, small and a highly efficient thing are demanded also for the flat form organic electrolytic-solution cell used as the power source with the thin shape.

[0003] Drawing 1 is the sectional view of the common flat form organic electrolytic-solution cell 10. In the manufacture approach of this flat form organic electrolytic-solution cell 10, first, the positive-electrode pellet 1 is held in the positive-electrode can 3, the negative-electrode pellet 2 is held in the negative-electrode cup 4, and the laminating of these positive-electrodes pellet 1 and the negative-electrode pellet 2 is carried out through a separator 5. And the positive-electrode can 3 with which this positive-electrode pellet 1 was held, and the negative-electrode cup 4 from which the negative-electrode pellet 2 was held are closed and sealed where the organic electrolytic solution is filled through the obturation gasket 6, and they serve as the flat form organic electrolytic-solution cell 10.

[0004] the positive-electrode pellet 1 mixing an electric conduction agent and a binder to positive active material here, and corning -- a positive electrode -- a mixture -- obtaining -- the positive electrode -- it is manufactured by carrying out press forming of the mixture to a predetermined configuration.

[0005] As this positive active material, fine particles, such as a manganese dioxide, a cobalt acid lithium, fluoride carbon, and vanadium pentoxide, are used according to the class of cell.

[0006] Carbon powder, such as graphite and carbon black, is used as an electric conduction agent.

[0007] As a binder, fluororesin powder, such as polytetrafluoroethylene resin (it is described as Following PTFE), ethylene tetrafluoride perfluoro alkoxy ethylene copolymerization resin (it is described as Following PFA), and fluorinated ethylene-propylene copolymer (it is described as Following FEP), or the suspension of those is used. In addition, a fluororesin is used as a binder, because the chemical resistance to the organic solvent which is the electrolytic solution, and the thermal resistance to heat treatment at the time of drying after fabricating a positive-electrode pellet are superior to other resin.

**[0008]**

[Problem(s) to be Solved by the Invention] by the way, a positive electrode -- property \*\*\*\*\* of a positive-electrode pellet is large for the cell engine performance, and the property of a mixture influences. for example, - general -- a positive electrode -- case the compounding ratio of the binder in a mixture is low -- a positive electrode -- the moldability of a mixture -- falling -- the time of the assembly of a cell etc. -- the positive-electrode pellet 1 -- a chip and a crack -- being generated -- being easy -- handling becoming difficult and the chipped pellet powder bites between the positive-electrode can 3 and the obturation gasket 6, and liquid spill-proof nature may be reduced

[0009] case the compounding ratio of a binder is high on the other hand -- a positive electrode -- the homogeneity of a mixture, weighing capacity nature, and electrolytic-solution absorbency fall. and this positive

electrode -- the capacity variation of a cell becomes large by homogeneous lowering of the component of a mixture, and the weighing capacity variation at the time of fabricating on a positive-electrode pellet. Moreover, since the binder has oil repellency, the reaction between the electrolytic solution and positive active material falls, and the electrical characteristics of a cell are degraded.

[0010] moreover, a positive electrode -- as the granulation approach of a mixture, the method of corning with a rotary making tablet form compression granulating machine, a roll form compression granulating machine, a roll form crack granulating machine (roll granulator), a spray-drying-granulation machine (spray dryer), etc. is used. Among these, since the compression corning method and the crack corning method are dry granulation, if distribution of a binder is inferior as compared with the spray-drying-granulation method which is wet granulation, for this reason the compounding ratio of a binder is not made high, it has the fault that a required moldability is not obtained. Moreover, since the configuration is square as compared with a spray-drying-granulation method, the granulation particle obtained by these dry granulation has the fault that weighing capacity nature is inferior.

[0011] On the other hand, a spray-drying-granulation method is excellent in the homogeneity of the granulation particle obtained rather than the compression corning method or the crack corning method for wet, and since the configuration of the granulation particle obtained is a globular form, the weighing capacity nature of a granulation particle is also excellent. However, in order to spray the slurry which carries out spray drying at an elevated temperature (100 degrees C or more), binding capacity is high, and in order to fibrose with stress also in ordinary temperature, when PTFE generally used as a binder is used, in order that PTFE may fibrose on the front face of a granulation object, granulation objects stick and it has the fault that weighing capacity nature falls remarkably. moreover -- PTFE -- comparing -- binding -- capacity -- being low -- FEP -- a binder -- \*\*\*\*\* -- having used -- a case -- a positive electrode -- a mixture -- solid content -- a total amount -- five -- % of the weight -- more than -- not adding -- if -- binding -- capacity -- being low -- a sake -- a globular form -- it cannot corn -- \*\* -- saying -- a fault -- having -- \*\*\*\* .

[0012] thus, the positive electrode excellent in homogeneity, weighing capacity nature, and a moldability -- the positive electrode which chooses a binder appropriately and contains the selected binder in order to manufacture the positive-electrode pellet excellent in conductivity and the absorbency of the electrolytic solution using a mixture -- the positive electrode which adjusted combination of a mixture and fitted the selected binder -- the granulation technique of a mixture is required.

[0013] the positive electrode which gives the conductivity which excelled [ this invention ] in homogeneity, weighing capacity nature, and a moldability to such a conventional demand, and was excellent in the positive-electrode pellet, and electrolytic-solution absorbency -- a mixture is offered and it aims at enabling manufacture of the organic electrolytic-solution cell excellent in liquid spill-proof nature, a discharge property, and productivity.

[0014]

[Means for Solving the Problem] the positive electrode for organic electrolytic-solution cells characterized by for this invention preparing the slurry with a mean particle diameter [ of 20 - 50 % of the weight of solid content, and this solid content ] of 10 micrometers or less which consists of positive active material, an electric conduction agent, a binder, and a solvent, and corning this slurry by the spray drying method in order to attain the above-mentioned object -- the manufacture approach of a mixture is offered.

[0015] A solid content total amount uses it three to 7% of the weight. as the especially desirable manufacture approach -- as an electric conduction agent -- the graphite or carbon black of 10 micrometers or less of mean diameters -- a positive electrode -- a mixture -- The fluorinated ethylene-propylene copolymer of 0.1-0.5 micrometers of mean diameters is used as a binder. As a solvent of a slurry By cracking using water or water, and the mixed solvent of ethanol, and carrying out wet blending of such mixture with disintegrator, a slurry with a mean particle diameter [ of solid content ] of 10 micrometers or less is obtained, and the approach of corning the slurry by the spray drying method is offered.

[0016] moreover, the positive electrode manufactured by doing in this way -- the manufacture approach of the positive-electrode pellet for organic electrolytic-solution cells characterized by fabricating a mixture on a pellet is offered.

[0017] the positive electrode of this invention -- according to the manufacture approach of a mixture, positive active material, an electric conduction agent, and a binder distribute to homogeneity in a slurry, and an electric

conduction agent and a binder come to demonstrate each function with small loadings. therefore, the positive electrode obtained by this invention -- a mixture gives the conductivity and electrolytic-solution absorbency which became the thing excellent in homogeneity, weighing capacity nature, and a moldability, and were excellent in the positive-electrode pellet.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0019] the positive electrode of this invention -- the manufacture approach of a mixture -- setting -- a positive electrode -- the slurry which performs the granulation of a mixture by the spray drying method, for this reason is used is formed from the mixture of the following positive active material, an electric conduction agent, a binder, and a solvent.

[0020] First, although a manganese dioxide, a cobalt acid lithium, fluoride carbon, vanadium pentoxide, etc. can be used as positive active material according to the class of cell, it is desirable to use a manganese dioxide especially.

[0021] As a binder, although PTFE, PFA, FEP, etc. can be used, in order to reduce the adhesion of granulation objects especially, it is desirable to use FEP, and, as for the mean particle diameter, it is desirable to be referred to as 0.1-0.5 micrometers from the point of dispersibility.

[0022] the compounding ratio of a binder -- a positive electrode -- a mixture -- it is desirable to carry out to 1 - 3% of the weight of a solid content total amount. thereby -- FEP -- the inside of a drainage system slurry -- homogeneity -- distributing -- a small addition -- a positive electrode -- it becomes possible to secure a binding property required for a mixture.

[0023] using the detailed graphite or the carbon black of 10 micrometers or less of mean diameters as an electric conduction agent -- desirable -- especially -- the both sides of graphite and carbon black -- a positive electrode -- a mixture -- it is desirable to mix so that it may become 3 - 7% of the weight of a solid content total amount.

Since the graphite which is excellent in conductivity will distribute to homogeneity in a slurry by this, it becomes possible to secure conductivity required for a positive-electrode pellet at a small addition. Moreover, since carbon black demonstrates the absorbency which was excellent since crystallinity was not developed, it becomes possible to raise the absorbency of the electrolytic solution of a positive-electrode pellet of it.

[0024] As a solvent of a slurry, it is desirable to use water or water, and the mixed solvent of ethanol. When using water and the mixed solvent of ethanol, as for the compounding ratio of the ethanol in a mixed solvent, it is desirable to carry out to below 20 volume %. Since evaporation of water is promoted as compared with the case where a water independent is used by using water and the mixed solvent of ethanol, desiccation of the fabricated positive-electrode pellet becomes easy.

[0025] In addition, to a slurry, a surfactant etc. can be added if needed besides each above component.

[0026] Moreover, the mixture which consists of the above positive active material, electric conduction agent, binder, and solvent is adjusted to 20 - 50 % of the weight of solid content. Since a solvent ratio becomes it high that a solid content content is less than 20 % of the weight, desiccation becomes imperfection and a granulation becomes difficult. Conveyance of a slurry will become difficult if it exceeds 50 % of the weight reversely.

[0027] Wet blending of the mixture of positive active material, an electric conduction agent, a binder, and a solvent is carried out with disintegrator so that it may become the mean particle diameter of 10 micrometers or less of the solid content in a slurry. an electric conduction agent and a binder distribute to homogeneity in a slurry by this, and positive active material and an electric conduction agent are cracked -- more -- corning -- being easy -- conductivity required for a positive-electrode pellet at the addition of few electric conduction agents and a binder, and a positive electrode -- the positive electrode which can give the conductivity which was excellent in homogeneity and a moldability and was excellent in the positive-electrode pellet since the binding property of a mixture was securable, and electrolytic-solution absorbency -- a mixture can be obtained.

[0028] The slurry which carried out wet blending is corned by the spray drying method, and is made into granularity. corning by the spray drying method -- the positive electrode after granulation -- a mixture -- a particle can be made into a globular form configuration and the weighing capacity nature can be raised. since granulation objects are not sticky when FEP is especially used as a binder -- easy -- the positive electrode after granulation -- a mixture -- a particle can be made into a globular form configuration.

[0029] in this way, the positive electrode of manufactured this invention -- a mixture can be fabricated on a pellet according to a conventional method. For example, press forming can be carried out and the positive-

electrode pellet 1 used for the flat form organic electrolytic-solution cell 10 shown in drawing 1 can be manufactured by carrying out heating dehydration.

[0030] Moreover, the positive-electrode pellet manufactured in this way can be used for various organic electrolytic-solution cells (for example, rechargeable lithium-ion battery etc.).

[0031]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained based on an example.

[0032] The positive-electrode pellet for the manganese-dioxide lithium cells of example 12450 size (cell outer-diameter phi24.5mm, 5.0mm of cell total amounts) was produced in the following procedures.

[0033] First, beta-MnO<sub>2</sub> (positive active material) which heat-treated electrolytic manganese dioxide at 400 degrees C for 4 hours, The graphite (electric conduction agent) whose mean diameter is 6 micrometers, and the carbon black whose mean diameter is 0.1 micrometers (electric conduction agent), The water-soluble suspension of FEP whose mean particle diameter is 0.2 micrometers is mixed at a rate of 93.5:4:1:1.5 by the dry weight ratio. Pure water is added so that solid content may become 30% of the weight into the mixture. After that, the slurry which cracked carrying out wet blending until the mean particle diameter of solid content was set to 10 micrometers or less with disintegrator, and was obtained -- a spray drying method (the number of atomizer revolutions: 10000rpm, air blasting temperature:200 degree C, exhaust-gas-temperature:100 degree C) -- corning -- a positive electrode -- it considered as the mixture.

[0034] next, this positive electrode -- press forming was carried out to outer-diameter phi20.0mm and height of 3.1mm after being filled up with a mixture in predetermined metal mold, the vacuum drying was carried out at 400 degrees C for 12 hours, and the positive-electrode pellet was produced.

[0035] an example -- the positive-electrode pellet was produced like the example 1 2 positive electrode except having set the compounding ratio of a mixture to beta-MnO<sub>2</sub>:graphite:FEP=91.5:7:1.5.

[0036] The positive-electrode pellet was produced like the example 1 except having replaced with pure water and having used the water of ethanol 20 volume % as a solvent of example 3 slurry.

[0037] the water-soluble suspension of PTFE beta-MnO<sub>2</sub> which heat-treated example of comparison 1 electrolytic manganese dioxide at 400 degrees C for 4 hours, the graphite whose mean diameter is 6 micrometers, the carbon black whose mean diameter is 0.1 micrometers, and whose mean diameter are 0.2 micrometers -- a dry weight ratio -- the rate of 93.5:4:1:1.5 -- mixing -- the mixture -- a roll form compression granulating machine -- corning -- a positive electrode -- it considered as the mixture. next, this positive electrode -- press forming was carried out to outer-diameter phi20.0mm and height of 3.1mm after being filled up with a mixture in predetermined metal mold, the vacuum drying was carried out at 400 degrees C for 12 hours, and the positive-electrode pellet was produced.

[0038] the example of a comparison -- the positive-electrode pellet was produced like the example 1 of a comparison except having carried out crack granulation 2 positive electrode, using a roll form crack granulating machine as the granulation approach of a mixture.

[0039] In wet blending of example of comparison 3 slurry, the positive-electrode pellet was produced like the example 1 except having added water so that solid content might become 15% of the weight.

[0040] In wet blending of example of comparison 4 slurry, the positive-electrode pellet was produced like the example 1 except having added water so that solid content might become 55% of the weight.

[0041] In wet blending of example of comparison 5 slurry, the positive-electrode pellet was produced like the example 1 except the mean particle diameter of solid content being in a crack condition 10 micrometers or more.

[0042] About each positive-electrode pellet of the example which is beyond assessment, and was made and produced, and the example of a comparison, (a) mass variation, (b) handling nature, and (c) electrolytic-solution absorbency were measured as follows. A result is shown in a table 1.

[0043] (a) Mass variation mass was measured with the electronic balance of 1mg of accuracy of measurement, and standard deviation investigated the variation. (n= 100 pieces)

(b) Natural drop of the handling \*\*\*\* positive-electrode pellet was carried out on the stainless plate from height of 20cm, generating of a crack and a chip was checked visually, and it asked for the crack and the chip incidence rate. (n= 20 pieces)

(c) Electrolytic-solution absorbent each positive-electrode pellet was sunk in for 5 minutes into the electrolytic solution, and the electrolytic-solution liquid adsorption (mass difference of the positive-electrode pellet before

and behind impregnation) of the positive-electrode pellet by the impregnation was measured with the electronic balance of 1mg of accuracy of measurement. In addition, the electrolytic solution used what did 0.7 mols / L dissolution of lithium perchlorate for what mixed propylene carbonate and 1 and 2-dimethoxyethane by the volume ratio of 60:40. (n= 10 pieces)

[0044] Moreover, the manganese-dioxide lithium cell of 2450 sizes (cell outer-diameter phi24.5mm, 5.0mm of cell total amounts) was produced using each positive-electrode pellet as a flat form organic electrolytic-solution cell which has the same cross-section structure as the flat form organic electrolytic-solution cell 10 of drawing 1 as follows. That is, the positive-electrode pellet 1 which contained what fabricated the lithium metal in the shape of a disk as a negative-electrode pellet 2 in the negative-electrode cup (negative-electrode terminal) 4 which performed nickel plating to one side of the stainless plate of given thickness, next produced it in each example and the example of a comparison first was contained in the positive-electrode can (positive-electrode terminal) 3 which performed nickel plating to one side of the stainless plate of given thickness. and the obturation gasket 6 which carried out the laminating of the nonwoven fabric on both sides of the separator 5 pierced in the shape of a circle between the above-mentioned negative-electrode pellet 2 and the positive-electrode pellet 1, and injection molded polypropylene in the predetermined configuration for the positive-electrode can 3 and the negative-electrode cup 4 -- minding -- the cell was produced by closing. In addition, the electrolytic solution used what did 0.7 mols / L dissolution of lithium perchlorate for what mixed the same propylene carbonate as what was used by the electrolytic-solution absorbent trial, and 1 and 2-dimethoxyethane by the volume ratio of 60:40.

[0045] each obtained cell -- the (d) positive electrode -- a mixture -- the internal resistance and (g) discharge property of poor foreign matter \*\*\*\*\* poor fine particles are pinched between the positive-electrode can 3 and the obturation gasket 6, liquid spill-proof [ (e) ] nature, and the (f) cell were evaluated as follows. A result is shown in a table 1.

[0046] (d) The cell after a poor foreign matter \*\*\*\*\* assembly was disassembled, and it investigated whether the foreign matter would be inserted between the positive-electrode can and the obturation gasket with the 20 times as many optical microscope as this. (n= 50 pieces)

(e) It saved under the liquid spill-proof nature temperature of 60 degrees C, and 90% environment of relative humidity, and the occurrences of the cell which spilt liquid by after [ preservation initiation ] the 50th were investigated visually. (n= 50 pieces)

(f) The internal resistance of a cell and (g) discharge property internal resistance were measured by the 1kHz sinusoidal wave alternative current method under the temperature of 20 degrees C, and that load resistance discharges by 1kohm and 6.8kohm, and measures the electric capacity by termination electrical-potential-difference 2.0V estimated the discharge property under the temperature of 20 degrees C. (n= 10 pieces)

[0047]

[A table 1]

An example The example of a comparison 1 2 3 1 2 3 4 5 [positive-electrode pellet manufacturing method] active material: -- electric conduction agent: -- binder \*1 \*2 \*1 \* 3 \*3 \*1 \*1 \*1 granulation method A A A B C A A Slurry for A spray drying Solid content concentration (wt%) 30 30 30 -- 15 55 30 Mean particle diameter (micrometer) <=10 <=10 <=10 - - <=10 <=10 > 10 Solvent Water Water Ethanol/water - - water Water Water [Positive-electrode pellet (a)] mass (g) 2.703 2.701 2.706 2.712 2.703 2.709 2.711 2.695 Mass standard deviation 0.009 0.006 0.007 0.037 0.034 0.028 0.029 0.031 (b) cracks and KAKE incidence rate (%) 0 0 0 75 80 10 5 25 (c) liquid adsorption (mg) 431 389 433 335 330 435 431 429 Poor [manganese-dioxide lithium cell] (d) \*\*\*\* (%) 0 0 0 56 68(e) liquid spill occurrences 0 0 0 4 8 (f) internal resistance (omega) 4.8 5.1 4.3 6.2 6.4(g) discharge capacity (mAh) At the time of 1kohm discharge 405 398 417 333 321 At the time of 6.8kohm discharge 569 567 569 567 561 (front notes)

\*1) beta-MnO<sub>2</sub>:graphite (6 micrometers): -- carbon black (0.1 micrometers): -- FEP (0.2 micrometers)

= 93.5:4:1:1.5\*2 beta-MnO<sub>2</sub>:graphite (6 micrometers): -- FEP (0.2 micrometers)

= 91.5:7:1.5\*3 beta-MnO<sub>2</sub>:graphite (6 micrometers): -- carbon black (0.1 micrometers): -- PTFE (0.2 micrometers)

= 93.5:4:1:1.5 granulation method A: Spray drying B: Compression granulation C: Crack granulation [0048] As shown in a table 1, the standard deviation of the mass of the positive-electrode pellet of examples 1-3 is 0.006-0.009, and the small thing was checked to the standard deviation 0.028-0.037 of the mass of the positive-

electrode pellet of the examples 1-5 of a comparison by the conventional method. the positive electrode of the example which produced this cause by the approach of this invention -- granulation objects are sticky and a mixture is guessed because a granulation configuration is also excellent in the weighing capacity nature by the print end for a globular form that there is no \*\*.

[0049] Next, it was checked that reinforcement is high and the crack by the impact at the time of handling etc. and a chip cannot produce the positive-electrode pellet of examples 1-3 easily as compared with the positive-electrode pellet of the examples 1-5 of a comparison by the conventional method. the positive electrode of the example which also produced this cause by the approach of this invention -- a mixture is guessed because the binder force by compression of granulation objects is strong.

[0050] Next, it was checked that the positive-electrode pellet of an example 1 and an example 3 produced by the approach of this invention is excellent in electrolytic-solution absorbency as compared with the positive-electrode pellet of the example 1 of a comparison by the conventional method and the example 2 of a comparison. this cause -- the positive electrode of this example -- the positive electrode of the example of a comparison with which, as for the mixture, it used PTFE since the binder was FEP -- a mixture -- comparing -- the time of press forming -- not fibrosing -- oil repellency -- small -- moreover, the positive electrode of this example -- since a granulation method is a spray drying method, the configuration of a granulation object serves as a globular form, and a mixture can tend to do uniform space at the time of press forming, and is guessed because that space becomes at the path of the electrolytic solution.

[0051] Moreover, when the moisture content of the positive-electrode pellet of an example 1 - an example 3 was measured with the Karl Fischer technique, in the example 3, the result with few [ 10 to 20% ] moisture contents of the positive-electrode pellet which is a powerful enemy for an organic electrolytic-solution cell was obtained as compared with the example 1 and the example 2. Since the ethanol in ethanol 20 volume % used for the solvent of a slurry promoted evaporation of water at the time of desiccation of a positive-electrode pellet, this cause is guessed.

[0052] furthermore, in the case of the cell which used the positive-electrode pellet of this example, it can check that poor foreign matter \*\*\*\*\* is markedly alike, and it is improved as compared with the cell which used the positive-electrode pellet of the example 1 of a comparison by the conventional method, and the example 2 of a comparison about assessment of the cell which used the positive-electrode pellet. It guesses because this cause does not have the chip of a positive-electrode pellet, and a crack at the time of a cell assembly since the positive-electrode pellet by this example has the strong binding capacity by compression of granulation objects.

[0053] moreover, it can check in the case of the cell which used the positive-electrode pellet of this example, it being markedly alike and being improved also about liquid spill occurrences as compared with the cell which used the positive-electrode pellet of the example 1 of a comparison by the conventional method, and the example 2 of a comparison. It guesses because there are not a chip of a positive-electrode pellet and a crack at the time of a cell assembly since the positive-electrode pellet also according [ this ] to this example has the strong binding capacity by compression of granulation objects.

[0054] About the internal resistance of a cell, the low inclination was accepted as compared with the cell by which the positive-electrode pellet of the example 1 of a comparison by the conventional method and the example 2 of a comparison was used for the cell which used the positive-electrode pellet of this example. By the cell of the example 1 of a comparison, and the example 2 of a comparison, since the dispersibility of an electric conduction agent is inferior, this is guessed that internal resistance is high.

[0055] Also in the spark test (1kohm and 6.8ohm), the result of above-mentioned internal resistance and the \*\*\*ing inclination were accepted.

[0056] The production conditions of a positive-electrode pellet were changed like example No.of experiment1-No.5 of the 4th example, and (a) mass variation, (b) handling nature, and (c) electrolytic-solution absorbency were evaluated like \*\*\*\* about the obtained positive-electrode pellet. Furthermore, the cell was produced like \*\*\*\* and each assessment of the internal resistance of poor (d) foreign matter \*\*\*\*\* of the cell, liquid spill-proof [ (e) ] nature, and the (f) cell and (g) discharge property was performed. These results are shown in a table 2.

[0057] No. -- the positive-electrode pellet was produced like the example 1 as a binder of a mixture 1 positive electrode except having used the water-soluble suspension of FEP whose mean particle diameter is 1 micrometer.

[0058] No. -- as the compounding ratio of a binder [ in / 2 positive electrode / a mixture ] -- a positive electrode -- a mixture -- the positive-electrode pellet was produced like the example 1 except having carried out to 3.5% of the weight of the total amount.

[0059] No. -- the positive-electrode pellet was produced like the example 1 as an electric conduction agent of a mixture 3 positive electrode except having used the graphite whose mean particle diameter is 15 micrometers.

[0060] No.4 positive electrode -- the compounding ratio of a mixture -- beta-MnO<sub>2</sub>:graphite: -- carbon black: -- the positive-electrode pellet was produced like the example 1 except being FEP=96:1.5:1:1.5.

[0061] No.5 positive electrode -- the compounding ratio of a mixture -- beta-MnO<sub>2</sub>:graphite: -- carbon black: -- the positive-electrode pellet was produced like the example 1 except being FEP=90.5:7:1:1.5.

[0062]

[A table 2]

An example 4 (No.) No.1 No.2 No.3 No.4 No.5 [Positive-electrode pellet ingredient wt%] [Mean-particle-diameter] active material (beta-MnO<sub>2</sub>) : 93.5 91.5 93.5 96 (6 micrometers) (6 micrometers) 90.5 electric-conduction agent (graphite) : 4 4 4 1.5 7 (15 micrometers) (6 micrometers) (6 micrometers)  
(Carbon black) : (0.1 (0.1 micrometers) micrometers) 1 (0.1 (0.1 (0.1 micrometers) micrometers) micrometers)  
1 1 1 1

Binder (FEP) : 1.5 3.5 1.5 1.5 1.5 (1 micrometer) (0.2 micrometers) (0.2 micrometers) (0.2 micrometers) (0.2 micrometers) [Positive-electrode pellet (a)] mass (g) 2.713 2.705 2.704 2.708 2.715 (b) cracks, a KAKE incidence rate (%) 15 0 0 0 0 (c) liquid adsorption (mg) 434 355436 437440 Poor [manganese-dioxide lithium cell] (d) \*\*\*\* (%) 0 0 0 0 (e) liquid spill occurrences 0 0 0 0 (f) internal resistance (omega) 7.6 5.9 9.2 4.4 (g) discharge capacity (mAh) At the time of 1kohm discharge 354 376 315 415 At the time of 6.8kohm discharge 566 569 555 545 [0063] Although the internal resistance of the cell of No.2 is high as compared with the above-mentioned examples 1-3 to the result of a table 2, since the compounding ratio of a nonconducting binder is high, this cause is guessed.

[0064] Since the particle size of an electric conduction agent is large, when it is the same compounding ratio, a surface area ratio becomes small to an electric conduction agent with a small particle size, and although the internal resistance of the cell of No.3 is also high as compared with examples 1-3, since the effectiveness as an electric conduction agent fell, this cause is guessed.

[0065] although the internal resistance of the cell of No.4 is also high as compared with examples 1-3 -- a cause -- the positive electrode of an electric conduction agent -- since conductivity required for a positive-electrode pellet since the compounding ratio in a mixture is as low as 2.5 % of the weight fell, it guesses.

[0066] In the spark test of 1kohm of the cell of No.2-4, it \*\*\*\*ed with the result of above-mentioned internal resistance, and the inclination for discharge capacity to be low was accepted to the cell of examples 1-3.

[0067] although only the cell of No.5 has a low discharge capacity to other cells in a 6.8-ohm spark test -- this cause -- a positive electrode -- it thinks because the amount of inputs of the manganese dioxide which is positive active material became less by having made high the compounding ratio of the electric conduction agent in a mixture.

[0068]

[Effect of the Invention] the positive electrode of this invention -- a mixture gives the conductivity and electrolytic-solution absorbency which were excellent in homogeneity, weighing capacity nature, and a moldability, and were excellent in the positive-electrode pellet. therefore, the positive electrode of this invention -- it becomes possible to enable manufacture of the organic electrolytic-solution cell excellent in liquid spill-proof nature, a discharge property, and productivity by using the positive-electrode pellet which consists of a mixture.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

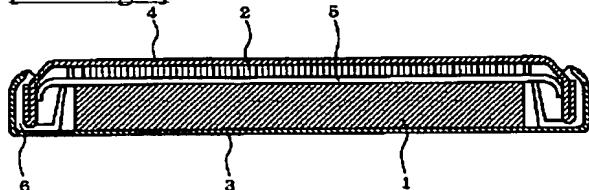
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DRAWINGS**

---

[Drawing 1]



10

---

[Translation done.]

9/11

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-40504

(P 2 0 0 0 - 4 0 5 0 4 A)

(43)公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H 01 M	4/02	H 01 M	C 5H003
	4/04		A 5H014
	4/62		Z 5H029
	10/40	10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平10-205662	(71)出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22)出願日	平成10年7月21日(1998.7.21)	(72)発明者	山口 典重 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地 の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内
		(72)発明者	山田 弘幸 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地 の1 株式会社ソニー・エナジー・テック内
		(74)代理人	100095588 弁理士 田治米 登 (外1名)

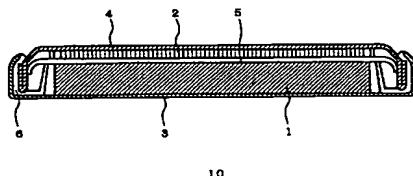
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機電解液電池用正極合剤の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 均一性、秤量性、成形性に優れ、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与する正極合剤を提供する。

【解決手段】 正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒からなる、固形分20～50重量%、該固形分の平均粒径10μm以下のスラリーを調製し、該スラリーを噴霧乾燥方式で造粒することにより有機電解液電池用正極合剤を製造する。



10

FP03-0354
-00W0-T12
'04.1.27
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒からなる、固形分20～50重量%、該固形分の平均粒径10μm以下のスラリーを調製し、該スラリーを噴霧乾燥方式で造粒することを特徴とする有機電解液電池用正極合剤の製造方法。

【請求項2】 結着剤が、平均粒径0.1～0.5μmの4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合樹脂からなる請求項1記載の正極合剤の製造方法。

【請求項3】 結着剤の配合比が、正極合剤固形分総量の1～3重量%である請求項1又は2記載の正極合剤の製造方法。

【請求項4】 導電剤が平均粒径10μm以下のグラファイト又はカーボンブラックからなり、該導電剤の配合比が、正極合剤固形分総量の3～7重量%である請求項1～3のいずれかに記載の正極合剤の製造方法。

【請求項5】 スラリーの溶媒として、水、または水とエタノールの混合溶媒を使用する請求項1～4のいずれかに記載の正極合剤の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載の方法で製造された正極合剤をペレットに成形することを特徴とする有機電解液電池用正極ペレットの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機電解液電池用正極合剤の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 扁平形有機電解液電池は、長寿命、高電圧、高エネルギー密度で、かつ軽量であることを特徴としている。近年の電子手帳、電子計算機等の小型コードレス電子機器の発達に伴い、益々需要が高まってきている。また、多数の電子機器類において、長寿命化、小型化、薄型化が進む中、その電源として使用される扁平形有機電解液電池も小型、薄型で高性能なもののが要望されている。

【0003】 図1は、一般的な扁平形有機電解液電池10の断面図である。この扁平形有機電解液電池10の製造方法においては、まず、正極ペレット1が正極缶3内に収容され、負極ペレット2が負極カップ4内に収容され、これら正極ペレット1と負極ペレット2とがセパレータ5を介して積層される。そして、この正極ペレット1が収容された正極缶3と、負極ペレット2が収容された負極カップ4とが、封口ガスケット6を介して有機電解液が満たされた状態でかしめられて密封され、扁平形有機電解液電池10となる。

【0004】 ここで、正極ペレット1は、正極活物質に導電剤と結着剤とを混合し、造粒することにより正極合剤を得、その正極合剤を所定の形状にプレス成形することにより製造される。

【0005】 この正極活物質としては、電池の種類に応

じて、二酸化マンガン、コバルト酸リチウム、フッ化カーボン、五酸化バナジウム等の粉体が用いられている。

【0006】 導電剤としては、グラファイト、カーボンブラック等の炭素粉末が用いられている。

【0007】 結着剤としては、4フッ化エチレン樹脂(以下PTFEと記す)、4フッ化エチレン・パーフルオロアルコキシエチレン共重合樹脂(以下PFAと記す)、4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合樹脂(以下FEPと記す)等のフッ素樹脂粉末またはその懸濁液が用いられている。なお、結着剤としてフッ素樹脂が用いられるのは、電解液である有機溶媒に対する耐薬品性と、正極ペレットを成形後、乾燥する際の熱処理に対する耐熱性が他の樹脂より優れているためである。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、正極合剤の特性は、正極ペレットの特性ひいては電池性能に大きく影響する。例えば、一般的に、正極合剤における結着剤の配合比が低い場合、正極合剤の成形性が低下し、電池の組み立て時等で正極ペレット1に欠けや割れが生じ易くなり、取り扱いが困難となるばかりか、欠けたペレット粉が正極缶3と封口ガスケット6との間に噛み込み、耐漏液性を低下させる場合がある。

【0009】 一方、結着剤の配合比が高い場合、正極合剤の均一性、秤量性及び電解液吸液性が低下する。そして、この正極合剤の成分の均一性の低下と、正極ペレットに成形する際の秤量バラツキにより電池の容量バラツキが大きくなる。また、結着剤が撥油性を有しているため、電解液と正極活物質の間の反応が低下し、電池の電気的特性を劣化させる。

【0010】 また、正極合剤の造粒方法としては、ロータリー打鉛形圧縮造粒機、ロール形圧縮造粒機、ロール形解碎造粒機(ロールグラニュレータ)、噴霧乾燥造粒機(スプレードライヤー)等で造粒する方法が用いられている。このうち、圧縮造粒法と解碎造粒法は乾式造粒法であるので、湿式造粒法である噴霧乾燥造粒法と比較して結着剤の分散が劣り、このために結着剤の配合比を高くしないと必要な成形性が得られないという欠点を有している。また、これら乾式造粒法により得られる造粒粒子は、その形状が噴霧乾燥造粒法と比較して角張ってしまうため、秤量性が劣るという欠点を有している。

【0011】 一方、噴霧乾燥造粒法は湿式のため、圧縮造粒法や解碎造粒法よりも得られる造粒粒子の均一性に優れ、かつ、得られる造粒粒子の形状が球形のため、造粒粒子の秤量性も優れる。しかし、噴霧乾燥させるスラリーを高温(100℃以上)で噴霧するため、結着能力が高く、常温でも応力で纖維化するため一般的に結着剤として用いられているPTFEを使用した場合には、造粒物の表面でPTFEが纖維化してしまうため、造粒物同士が粘着し秤量性が著しく低下するという欠点を有している。また、PTFEと比較して結着能力が低いFE

Pを結着剤として用いた場合、正極合剤固形分総量の5重量%以上添加しないと結着能力が低いために球形に造粒できないという欠点を有している。

【0012】このように、均一性、秤量性、成形性に優れた正極合剤を用いて、導電性、電解液の吸液性に優れた正極ペレットを製造するためには、結着剤を適切に選択し、選択した結着剤を含む正極合剤の配合を調整し、選択した結着剤に適した正極合剤の造粒技術が要求される。

【0013】本発明はこのような従来の要求に対し、均一性、秤量性、成形性に優れ、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与する正極合剤を提供し、耐漏液性、放電特性および生産性に優れた有機電解液電池の製造を可能とすることを目的とする。

#### 【0014】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するため、本発明は、正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒からなる、固形分20～50重量%、該固形分の平均粒径10μm以下のスラリーを調製し、該スラリーを噴霧乾燥方式で造粒することを特徴とする有機電解液電池用正極合剤の製造方法を提供する。

【0015】特に、好ましい製造方法として、導電剤として平均粒径10μm以下のグラファイト又はカーボンブラックを正極合剤固形分総量の3～7重量%使用し、結着剤として平均粒径0.1～0.5μmの4フッ化エチレン・6フッ化プロピレン共重合樹脂を使用し、スラリーの溶媒として、水、または水とエタノールの混合溶媒を使用し、これらの混合物を解碎機で湿式混合しながら解碎することにより固形分の平均粒径10μm以下のスラリーを得、そのスラリーを噴霧乾燥方式で造粒する方法を提供する。

【0016】また、このようにして製造された正極合剤をペレットに成形することを特徴とする有機電解液電池用正極ペレットの製造方法を提供する。

【0017】本発明の正極合剤の製造方法によれば、正極活物質、導電剤、結着剤がスラリー中で均一に分散し、導電剤と結着剤が少ない配合量でそれぞれの機能を発揮するようになる。したがって、本発明により得られる正極合剤は、均一性、秤量性、成形性に優れたものとなり、また、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与するものとなる。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】本発明の正極合剤の製造方法においては、正極合剤の造粒を噴霧乾燥方式で行い、このために使用するスラリーを以下の正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒の混合物から形成する。

【0020】まず、正極活物質としては、電池の種類に応じて、二酸化マンガン、コバルト酸リチウム、フッ化カーポン、五酸化バナジウム等を使用することができる

が、特に、二酸化マンガンを使用することが好ましい。

【0021】結着剤としては、PTFE、PFA、FE P等を使用することができるが、中でも、造粒物同士の粘着力を低減させるためFEPを使用することが好ましく、またその平均粒径は、分散性の点から、0.1～0.5μmとすることが好ましい。

【0022】結着剤の配合比は、正極合剤固形分総量の1～3重量%とすることが好ましい。これによりFEPが、水系スラリーの中で均一に分散し、少ない添加量で正極合剤に必要な結着性を確保することが可能となる。

【0023】導電剤としては、平均粒径10μm以下の微細なグラファイト又はカーボンブラックを使用することが好ましく、特に、グラファイトとカーボンブラックの双方を、正極合剤固形分総量の3～7重量%となるように混合することが好ましい。これにより、導電性に優れるグラファイトがスラリーの中で均一に分散することとなるので、少ない添加量で正極ペレットに必要な導電性を確保することが可能となる。また、カーボンブラックは結晶性が発達していないため優れた吸液性を発揮するので、正極ペレットの電解液の吸液性を向上させることができるとなる。

【0024】スラリーの溶媒としては、水、または水とエタノールの混合溶媒を使用することが好ましい。水とエタノールの混合溶媒を使用する場合には、混合溶媒中のエタノールの配合比は、20容積%以下とすることが好ましい。水とエタノールの混合溶媒を使用することにより、水単独を使用する場合に比して、水の蒸発が助長されるので、成形した正極ペレットの乾燥が容易になる。

【0025】なお、スラリーには、以上の各成分の他、必要に応じて界面活性剤等を添加することができる。

【0026】また、以上の正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒からなる混合物は、固形分20～50重量%に調整する。固形分含量が20重量%未満であると、溶媒比が高くなるために乾燥が不十分になり、造粒が困難となる。反対に、50重量%を超えると、スラリーの搬送が困難となる。

【0027】正極活物質、導電剤、結着剤及び溶媒の混合物は、スラリー中の固形分の平均粒径10μm以下となるように解碎機で湿式混合する。これにより導電剤および結着剤がスラリー中で均一に分散し、かつ、正極活物質と導電剤が解碎されることでより造粒し易くなり、少ない導電剤および結着剤の添加量で正極ペレットに必要な導電性および正極合剤の結着性を確保することができるため、均一性、成形性に優れ、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与することのできる正極合剤を得ることができる。

【0028】湿式混合したスラリーは、噴霧乾燥方式で造粒して顆粒状とする。噴霧乾燥方式で造粒することにより、造粒後の正極合剤粒子を球形形状にし、その秤量

性を向上させることができる。特に、結着剤としてFEPを使用した場合には、造粒物同士が粘つかないので、容易に造粒後の正極合剤粒子を球形形状にことができる。

【0029】こうして製造された本発明の正極合剤は、常法にしたがってペレットに成形することができる。例えば、プレス成形し、加熱脱水することにより、図1に示した扁平形有機電解液電池10に使用する正極ペレット1を製造することができる。

【0030】また、こうして製造された正極ペレットは、種々の有機電解液電池（例えば、リチウムイオン二次電池等）に使用することができる。

### 【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

#### 【0032】実施例1

2450サイズ（電池外径φ24.5mm、電池総高5.0mm）の二酸化マンガン・リチウム電池用の正極ペレットを、以下のような手順にて作製した。

【0033】まず、電解二酸化マンガンを400℃で4時間熱処理した $\beta-\text{MnO}_2$ （正極活物質）と、平均粒径が6μmのグラファイト（導電剤）と平均粒径が0.1μmのカーボンブラック（導電剤）と、平均粒径が0.2μmのFEPの水溶性懸濁液を乾燥重量比で9.3.5:4:1:1.5の割合で混合し、その混合物に固形分が30重量%になるように純水を加え、その後、解碎機で固形分の平均粒径が10μm以下になるまで湿式混合しながら解碎し、得られたスラリーを噴霧乾燥方式（アトマイザ回転数：10000rpm、送風温度：200℃、排気温度：100℃）で造粒して正極合剤とした。

【0034】次にこの正極合剤を所定の金型内に充填後、外径φ20.0mm、高さ3.1mmにプレス成形し、400℃で12時間真空乾燥して正極ペレットを作製した。

#### 【0035】実施例2

正極合剤の配合比を、 $\beta-\text{MnO}_2$ ：グラファイト：FEP=91.5:7:1.5にした以外は実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

#### 【0036】実施例3

スラリーの溶媒として、純水に代えてエタノール20容積%の水を使用した以外は実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

#### 【0037】比較例1

電解二酸化マンガンを400℃で4時間熱処理した $\beta-\text{MnO}_2$ と平均粒径が6μmのグラファイトと平均粒径が0.1μmのカーボンブラックと平均粒径が0.2μmのPTFEの水溶性懸濁液を乾燥重量比で93.5:4:1:1.5の割合で混合し、その混合物をロール形圧縮造粒機で造粒して正極合剤とした。次にこの正極合

剤を所定の金型内に充填後、外径φ20.0mm、高さ3.1mmにプレス成形し、400℃で12時間真空乾燥して正極ペレットを作製した。

#### 【0038】比較例2

正極合剤の造粒方法としてロール形解碎造粒機を用いて解碎造粒したこと以外は、比較例1と同様にして正極ペレットを作製した。

#### 【0039】比較例3

スラリーの湿式混合において、固形分が15重量%になるように水を加えたこと以外は、実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

#### 【0040】比較例4

スラリーの湿式混合において、固形分が55重量%になるように水を加えたこと以外は、実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

#### 【0041】比較例5

スラリーの湿式混合において、固形分の平均粒径が10μm以上の解碎状態であること以外は、実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

#### 【0042】評価

以上のようにして作製された実施例及び比較例の各正極ペレットについて、(a)質量バラツキ、(b)ハンドリング性、(c)電解液吸液性を以下のように測定した。結果を表1に示す。

##### 【0043】(a)質量バラツキ

質量を測定精度1mgの電子天秤にて測定し、そのバラツキを標準偏差により調べた。（n=100個）

##### (b)ハンドリング性

各正極ペレットを20cmの高さからステンレス板上に自然落下させ、割れ、欠けの発生を目視にて確認し、割れ・欠け発生率を求めた。（n=20個）

##### (c)電解液吸液性

各正極ペレットを電解液の中に5分間含浸し、その含浸による正極ペレットの電解液吸液量（含浸前後の正極ペレットの質量差）を測定精度1mgの電子天秤にて測定した。なお電解液は、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンを60:40の体積比で混合したものの、過塩素酸リチウムを0.7モル/L溶解させたものを用いた。（n=10個）

【0044】また、各正極ペレットを用い、以下のようにして、図1の扁平形有機電解液電池10と同様の断面構造を有する扁平形有機電解液電池として、2450サイズ（電池外径φ24.5mm、電池総高5.0mm）の二酸化マンガン・リチウム電池を作製した。即ち、まず、負極ペレット2としてリチウム金属をディスク状に成形したものを、所定厚のステンレス板の片面にニッケルメッキを施した負極カップ（負極端子）4に収納し、次に、各実施例及び比較例で作製した正極ペレット1を、所定厚のステンレス板の片面にニッケルメッキを施した正極缶（正極端子）3内に収納した。そして、上記

負極ペレット2と正極ペレット1の間に不織布を円状に打ち抜いたセパレータ5を挟んで積層し、正極缶3と負極カップ4を、ポリプロピレンを所定の形状に射出成形した封口ガスケット6を介してかしめることで電池を作製した。なお、電解液は、電解液吸液性試験で用いたものと同一のプロピレンカーボネートと1, 2-ジメトキシエタンを60:40の体積比で混合したものに、過塩素酸リチウムを0.7モル/L溶解させたものを用いた。

【0045】得られた各電池について、(d)正極合剤粉体が正極缶3と封口ガスケット6の間に挟まれる異物嗜込み不良、(e)耐漏液性、(f)電池の内部抵抗及び(g)放電特性を次のように評価した。結果を表1に示す。

【0046】(d)異物嗜込み不良

アッセンブリ後の電池を解体し、20倍の光学顕微鏡で正極缶と封口ガスケットの間に異物が挟まれているかどうかを調べた。(n=50個)

(e)耐漏液性

温度60°C、相対湿度90%環境下で保存し、保存開始後50日までに漏液した電池の発生数を目視で調べた。(n=50個)

(f)電池の内部抵抗及び(g)放電特性

内部抵抗は温度20°C下、1kHzの正弦波交流法にて測定し、放電特性は温度20°C下、負荷抵抗は1kΩと6.8kΩで放電し、その電気容量を終止電圧2.0Vで測定することで評価した。(n=10個)

【0047】

【表1】

	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
<b>[正極ペレット製造法]</b>								
活物質:導電剤:結着剤	*1	*2	*1	*3	*3	*1	*1	*1
造粒方式	A	A	A	B	C	A	A	A
噴霧乾燥用スリーブ								
固形分濃度(wt%)	30	30	30	—	—	15	55	30
平均粒径(μm)	≤10	≤10	≤10	—	—	≤10	≤10	>10
溶媒	水	水	エタノール/水	—	—	水	水	水

**[正極ペレット]**

(a)質量(g)	2.703	2.701	2.706	2.712	2.703	2.709	2.711	2.695
質量標準偏差	0.009	0.006	0.007	0.037	0.034	0.028	0.029	0.031
(b)ル、ガ発生率(%)	0	0	0	75	80	10	5	25
(c)吸液量(mg)	431	389	433	335	330	435	431	429

**[二酸化マンガン・リチウム電池]**

(d)嗜込み不良(%)	0	0	0	56	68
(e)漏液発生数	0	0	0	4	8
(f)内部抵抗(Ω)	4.8	5.1	4.3	6.2	6.4
(g)放電容量(mAh)					
1kΩ放電時	405	398	417	333	321
6.8kΩ放電時	569	567	569	567	561

(表注)

\*1)  $\beta\text{-MnO}_2$  : グラファイト (6μm) : カーボンプラック (0.1μm) : FEP (0.2μm)  
=93.5:4:1:1.5

\*2)  $\beta\text{-MnO}_2$  : グラファイト (6μm) : FEP (0.2μm)  
=91.5:7:1.5

\*3)  $\beta\text{-MnO}_2$  : グラファイト (6μm) : カーボンプラック (0.1μm) : PTFE (0.2μm)  
=93.5:4:1:1.5

造粒方式 A:噴霧乾燥

B:圧縮造粒

C:解碎造粒

【0048】表1に示すように、実施例1～3の正極ペレットの質量の標準偏差は0.006～0.009である

り、従来法による比較例1～5の正極ペレットの質量の標準偏差0.028～0.037に対して小さいことが

確認された。この原因是、本発明の方法で作製した実施例の正極合剤は、造粒物同士が粘つきがなく、かつ、造粒形状も球形のため、摺り切りによる秤量性に優れるためと推察される。

【0049】次に、実施例1～3の正極ペレットは、従来法による比較例1～5の正極ペレットと比較して、強度が高くハンドリング時の衝撃等による割れ、欠けが生じにくいことが確認された。この原因も本発明の方法で作製した実施例の正極合剤は、造粒物同士の圧縮による結着剤力が強いためと推察される。

【0050】次に、本発明の方法で作製した実施例1、実施例3の正極ペレットは、従来法による比較例1、比較例2の正極ペレットと比較して、電解液吸液性に優れることが確認された。この原因是本実施例の正極合剤は、結着剤がFEPなので、PTFEを使用した比較例の正極合剤に比してプレス成形時に繊維化せず、撥油性が小さく、また本実施例の正極合剤は、造粒方式が噴霧乾燥方式なので造粒物の形状が球形となり、プレス成形時に均一な空間が出来易く、その空間が電解液の通路になるためと推察される。

【0051】また、実施例1～実施例3の正極ペレットの水分含量をカールフィッシャー法により測定したところ、実施例3では実施例1、実施例2と比較して、有機電解液電池にとって大敵である正極ペレットの水分含有量が10～20%少ない結果が得られた。この原因是スラリーの溶媒に用いたエタノール20容積%中のエタノールが、正極ペレットの乾燥時に水の蒸発を助長したためと推察される。

【0052】さらに、正極ペレットを使用した電池の評価に関し、本実施例の正極ペレットを使用した電池の場合、従来法による比較例1及び比較例2の正極ペレットを使用した電池と比較して異物嗜込み不良が格段に改善されていることが確認できる。この原因是、本実施例による正極ペレットは、造粒物同士の圧縮による結着力が強いため、電池アッセンブリ時に正極ペレットの欠け、割れがないためと推察される。

【0053】また、漏液発生数についても、本実施例の正極ペレットを使用した電池の場合、従来法による比較例1及び比較例2の正極ペレットを使用した電池と比較して格段に改善されていることが確認できる。これも、本実施例による正極ペレットは、造粒物同士の圧縮による結着力が強いため、電池アッセンブリ時に正極ペレッ

トの欠け、割れがないためと推察される。

【0054】電池の内部抵抗に関しては、本実施例の正極ペレットを使用した電池は、従来法による比較例1及び比較例2の正極ペレットを使用した電池と比較して低い傾向が認められた。これは、比較例1及び比較例2の電池では導電剤の分散性が劣るために内部抵抗が高いのであると推察される。

【0055】1kΩ及び6.8Ωの放電試験においても、上述の内部抵抗の結果と相応する傾向が認められ10た。

#### 【0.056】実施例4

次の実験例No.1～No.5のように正極ペレットの作製条件を変え、得られた正極ペレットについて、上述と同様に(a)質量バラツキ、(b)ハンドリング性及び(c)電解液吸液性を評価した。さらに、上述と同様に電池を作製し、その電池の(d)異物嗜込み不良、(e)耐漏液性、(f)電池の内部抵抗及び(g)放電特性の各評価を行った。これらの結果を表2に示す。

#### 【0057】No.1

20 正極合剤の結着剤として、平均粒径が1μmのFEPの水溶性懸濁液を用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

#### 【0058】No.2

正極合剤における結着剤の配合比として、正極合剤総量の3.5重量%としたこと以外は、実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

#### 【0059】No.3

正極合剤の導電剤として、平均粒径が1.5μmのグラファイトを用いたこと以外は、実施例1と同様にして正極30ペレットを作製した。

#### 【0060】No.4

正極合剤の配合比が $\beta-\text{MnO}_2$ ：グラファイト：カーボンブラック：FEP=96:1.5:1:1.5であること以外は実施例1と同様にして正極ペレットを作製した。

#### 【0061】No.5

正極合剤の配合比が $\beta-\text{MnO}_2$ ：グラファイト：カーボンブラック：FEP=90.5:7:1:1.5であること以外は実施例1と同様にして正極ペレットを作製40した。

#### 【0062】

【表2】

実施例4 (No.)	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
[正極ペレット材料 wt%]					
[平均粒径]					
活性物質( $\beta-\text{MnO}_2$ ) :	93.5	91.5	93.5	96	90.5
導電剤(グラファイト) :	4	4	4	1.5	7
	(6μm)	(6μm)	(15μm)	(6μm)	(6μm)
(カーボンブラック) :	1	1	1	1	1

11

12

結着剤(FEP) :	(0.1 μm) (0.1 μm) (0.1 μm) (0.1 μm) (0.1 μm)				
	1.5 (1 μm)	3.5 (0.2 μm)	1.5 (0.2 μm)	1.5 (0.2 μm)	1.5 (0.2 μm)

## [正極ペレット]

(a)質量(g)	2.713	2.705	2.704	2.708	2.715
(b)漏, 放発生率(%)	15	0	0	0	0
(c)吸液量(mg)	434	355	436	437	440

## [二酸化マンガン・リチウム電池]

(d)嗜込不良(%)	0	0	0	0
(e)漏液発生数	0	0	0	0
(f)内部抵抗(Ω)	7.6	5.9	9.2	4.4
(g)放電容量(mAh)				
1kΩ放電時	354	376	315	415
6.8kΩ放電時	566	569	555	545

【0063】表2の結果において、No.2の電池の内部抵抗が、前述の実施例1～3に比して高いが、この原因は、不導体である結着剤の配合比が高いためと推察される。

【0064】No.3の電池の内部抵抗も実施例1～3に比して高いが、この原因是、導電剤の粒径が大きいため、同一配合比の場合、粒径が小さい導電剤に対し表面積比が小さくなり、導電剤としての効率が低下したためと推察される。

【0065】No.4の電池の内部抵抗も実施例1～3に比して高いが、原因是、導電剤の正極合剤における配合比が2.5重量%と低いために、正極ペレットに必要な導電性が低下したためと推察される。

【0066】No.2～4の電池の1kΩの放電試験においては、上述の内部抵抗の結果と相応して、実施例1～3の電池に対して、放電容量が低い傾向が認められた。

【0067】6.8Ωの放電試験においては、No.5の電

池だけが、他の電池に対し放電容量が低いが、この原因是、正極合剤における導電剤の配合比を高くしたことにより、正極活性物質である二酸化マンガンのインプット量が減ったためと考えられる。

## 【0068】

【発明の効果】本発明の正極合剤は、均一性、秤量性、成形性に優れ、正極ペレットに優れた導電性と電解液吸液性を付与するものとなる。したがって、本発明の正極合剤からなる正極ペレットを用いることにより、耐漏液性、放電特性及び生産性に優れた有機電解液電池の製造を可能とすることが可能となる。

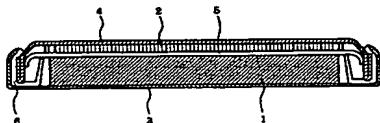
## 【図面の簡単な説明】

【図1】扁平形有機電解液電池断面図である。

## 【符号の説明】

1…正極ペレット、2…負極ペレット、3…正極缶、4…負極カップ、5…セパレータ、6…封口ガスケット、10…扁平型有機電解液電池

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 喜多 忍  
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地  
の1 株式会社ソニー・エナジー・テック  
内

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA08 BA01 BA03 BA05  
BB11 BB12 BB15 BC01 BD02  
BD04  
5H014 AA02 BB01 BB05 BB06 EE01  
EE02 EE07 HH01 HH06  
5H029 AJ02 AJ14 AK02 AL12 AM03  
AM04 AM05 AM06 BJ03 CJ02  
CJ03 CJ06 CJ08 DJ08 EJ04  
EJ05 EJ12 HJ01 HJ05